

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-239103

(43)Date of publication of application : 05.10.1988

(51)Int.Cl.

C01B 21/064

C23C 16/34

C23C 16/50

(21)Application number : 62-071856

(71)Applicant : ULVAC CORP

(22)Date of filing : 27.03.1987

(72)Inventor : WATANABE KAZUHIRO

SAITO KAZUYA

YUIKE YOSHIYUKI

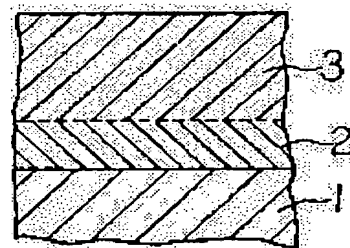
INAGAWA KONOSUKE

(54) CUBIC BORON NITRIDE COATED BODY AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a cubic BN coated body having superior adhesion, corrosion and wear resistances and useful for various parts, a tool or the like by forming a cubic BN film on a base material with a specified intermediate layer in-between.

CONSTITUTION: An intermediate layer 2 is formed on a base material 1 such as Si in accordance with the kind of the material 1. The layer 2 may be formed by laminating a nitride or boride layer contg. one or more kinds of elements selected among the group IVb, IIIb or Vb elements and the group IVa, Va or VIa elements so that the amt. of the elements is reduced toward to the outer surface of the layer and/or a nitride or boride layer contg. 0.01W10atomic% in total of one or more kinds of element selected among the group IVb, IIIb or Vb elements and the group IVa, Va or VIa elements and having an infrared absorption spectrum in the range of 950W1,150cm⁻¹ and 0.01W3μm average thickness. The rate of evaporation of B is controlled during the laminating to form the intermediate layer 2. The layer 2 is then coated with a cubic BN film 3 having the max. peak of the infrared absorption spectrum at 950W1,150μm and 0.5W20μm average thickness to obtain a cubic BN coated body.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

4

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑭ 特許出願公開

⑯ 公開特許公報(A)

昭63-239103

⑮ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑰ 公開 昭和63年(1988)10月5日

C 01 B 21/064
C 23 C 16/34
16/50

Z-7508-4G
6926-4K
6926-4K

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑱ 発明の名称 立方晶窒化硼素被覆体およびその製造法

⑲ 特 願 昭62-71856

⑳ 出 願 昭62(1987)3月27日

㉑ 発 明 者 渡 辺 一 弘 茨城県土浦市下高津4-2-13 タウンハイツ高津台102
㉒ 発 明 者 斎 藤 一 也 茨城県筑波郡谷田部町二の宮4-6-1 小野崎アパート
6-101
㉓ 発 明 者 湯 池 祥 之 茨城県筑波郡谷田部町春日4-13-30 明峰ハイツB-
110
㉔ 発 明 者 稲 川 幸 之 助 茨城県新治郡桜村大字下広岡419-74
㉕ 出 願 人 日本真空技術株式会社 神奈川県茅ヶ崎市萩園2500番地
㉖ 代 理 人 弁理士 入木田 茂 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

立方晶窒化硼素被覆体およびその製造法

2. 特許請求の範囲

1. 基材上に、上記基材の材質に応じて、IVb族、Ⅱb族、Vb族およびIVa族、Va族、Via族のうち一種以上の元素が混在し、その元素が外表面に向って減少する組成勾配をもった窒化物または硼化物層および(または)IVb族、Ⅱb族、Vb族およびIVa族、Va族、Via族のうち一種以上の元素の混在量の和が0.01原子%~10原子%で、しかも赤外線吸収スペクトルで950 cm⁻¹~1150 cm⁻¹に吸収ピークをもつ窒化物または硼化物層、あるいはIVb族、Ⅱb族、Vb族およびIVa族、Va族、Via族のうち一種以上の元素から成る窒化物または硼化物層と、IVb族、Ⅱb族、Vb族およびIVa族、Va族、Via族のうち一種以上の元素が混在し、その元素が外表面に向って減少する組成勾配をもった窒化物または硼化物層と、IVb族、Ⅱb族、Vb族および

IVa族、Va族、Via族のうち一種以上の元素の混在量の和が0.01原子%~10原子%で、しかも赤外線吸収スペクトルで950 cm⁻¹~1150 cm⁻¹に吸収ピークをもつ窒化物または硼化物層とを順次設けて成る中間層を介して、赤外線吸収スペクトルの最大吸収ピークが950 cm⁻¹~1150 cm⁻¹にある立方晶窒化硼素膜を設けたことを特徴とする立方晶窒化硼素被覆体。

2. 中間層を形成している各窒化物または硼化物層の平均膜厚が0.01μm~3μmであり、また立方晶窒化硼素膜の平均膜厚が0.5μm~20μmである特許請求の範囲第1項に記載の立方晶窒化硼素被覆体。

3. 基材の表面に立方晶窒化硼素膜を形成して立方晶窒化硼素被覆体を製造する方法において、硼素および窒素と化合物を形成するIVb族、Ⅱb族、Vb族およびIVa族、Va族、Via族の単体元素またはその化合物を、その蒸発速度または供給速度を硼素の蒸発速度と共に制御して導入し、所要の化学組成をもった窒化物または硼化物

特開昭63-239103(2)

の中間層を形成することを特徴とする立方晶窒化硼素被覆体の製造法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、立方晶窒化硼素被覆体およびその製造法に関するものである。

〔従来の技術〕

近年成膜技術の著しい発達により耐蝕性、耐磨耗性や高硬度の要求される部品や工具に立方晶窒化硼素膜をコーティングする技術が種々開発されてきている。

その具体例としては例えば特開昭61-204370号公報、特開昭60-185827号明細書および特開昭60-215186号明細書に記載されたものを挙げることができ、特開昭61-204370号公報には、ホローカソード放電によって生じるプラズマ中に多量に存在する電子の一部を電界により反応ガス導入口に引き込み、ガスを活性化して化学蒸着における反応性を高める方法が開示されている。

また、特開昭60-185827号明細書には、反応ガ

ス導入ノズルに直流または交流バイアス電圧を印加して高密度のプラズマを生成し、被処理物に高周波バイアス電圧を印加して高密度のプラズマからイオンを被処理物へ入射させて立方晶窒化硼素膜を形成する活性化ノズルを用いた方法が開示されている。

さらに、特開昭60-215186号明細書には、活性化ノズルに直流または交流バイアス電圧を印加して高密度のプラズマを生成し、被処理物に高周波バイアス電圧を印加し、窒素化合物ガス等の反応ガスを放電基体ガスと混合してまたは同時に上記活性化ノズルを介して導入するようにした立方晶窒化硼素膜形成方法が開示されている。

上記の第2および第3の方法はいずれもガス導入ノズルにバイアスをかけることによりガス導入ノズルの先端に高密度プラズマを発生させ、一方被処理物には高周波バイアスをかけ、その高プラズマからイオンを入射させて立方晶窒化硼素膜を形成するようにされている。

上記の方法以外にスパッタ法、イオンビーム蒸

着法、イオンブレーティング法等により窒化硼素膜を形成することも公知であり、そして膜の構造を評価するのにX線回折法が用いられており、添付図面の第4図に示すように、回折角 2θ で 20° から 50° の間で 43° 近くにピークが一つだけ現れる場合、立方晶窒化硼素膜が形成されたと報告されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

ところで、X線回折的には回折角 2θ で 43° 近くに最大ピークをもち、立方晶窒化硼素(c-BN)膜と判断される窒化硼素(BN)膜でも、赤外線吸収スペクトルでは二つの膜構造に分けられる。一つは、添付図面の第5図に示すように、約 1400cm^{-1} と 800cm^{-1} に吸収ピークがあるもの、もう一つは、添付図面の第6図に示すように、 1050cm^{-1} に吸収ピークをもつものである。後者の特性をもつ膜は、ビッカース硬度が $5000\sim 6000\text{Kg/mm}^2$ であり、工具等耐磨耗性や高硬度の要求される基材にコーティングした場合、その寿命を大幅に伸ばすことができる。

従来X線回折法による分析で立方晶窒化硼素膜が形成されたと報告されている例でも、膜の赤外線吸収スペクトルを測定すると、およそ 1400cm^{-1} と 800cm^{-1} に吸収ピークがみられる膜であり、このような膜のビッカース硬度は $2000\sim 4000\text{Kg/mm}^2$ であり、本質的にグラファイト構造(h-BN)を含んでおり、赤外線吸収スペクトルの測定結果からはc-BN膜とは言えない。

また、特開昭60-185827号明細書および特開昭60-215186号明細書に記載された方法で形成された膜は、X線回折および赤外線吸収スペクトルにより矛盾なく立方晶窒化硼素膜であることが確認できるが、しかし、赤外線吸収スペクトルにおいて 1050cm^{-1} 付近に吸収ピークをもつBN膜(c-BN膜)を基材にコーティングした場合には、c-BN膜の基材界面数百人がグラファイト構造(赤外線吸収スペクトルで、およそ 1400cm^{-1} と 800cm^{-1} に吸収ピークがある)をもつた六方晶窒化硼素(h-BN)膜であり、基材と膜との間のこの界面層は、大気中の水分に対して不安定で

特開昭63-239103(3)

あり、膜の密着強度は本質的に弱い。従って、大気中に放置しておくと、膜内応力により膜は簡単に剥離することが認められる。

ところで、元素過剰な($B/N > 1$)膜は、赤外線吸収スペクトルでグラファイト構造であってもB-B結合が存在するため膜強度を高めることができる。この元素過剰な膜を中間層として入れると、膜の密着性は改善されるが、立方晶窒化硼素膜の厚さを実用的な厚さまで厚くしていくと元素過剰なBN膜と立方晶窒化硼素($c-BN$)膜との界面で剥離してしまい、実用にならない。

そこで、本発明は、上記のような従来の立方晶窒化硼素膜の形成方法で形成された立方晶窒化硼素膜の界面層の問題点を解決するため、この界面層に第三元素を添加して三次元的な結合をもった構造にすることにより膜強度を向上させ、しかも大気中でも安定な密着性の良い立方晶窒化硼素被覆体およびその製造法を提供することを目的としている。

〔問題点を解決するための手段〕

取ピークをもつ窒化物または硼化物層とを順次設けて成る中間層を介して、赤外線吸収スペクトルの最大吸収ピークが $950\text{ cm}^{-1} \sim 1150\text{ cm}^{-1}$ にある立方晶窒化硼素膜を設けたことを特徴としている。

本発明によれば、中間層を形成している各窒化物または硼化物層の平均膜厚は、 $0.01\text{ }\mu\text{m} \sim 3\text{ }\mu\text{m}$ に形成され得、また立方晶窒化硼素膜の平均膜厚は、 $0.5\text{ }\mu\text{m} \sim 20\text{ }\mu\text{m}$ に形成され得る。

また、本発明による立方晶窒化硼素被覆体の製造法は、基材の表面に立方晶窒化硼素膜を形成するに際して、硼素および窒素と化合物を形成するIVb族、IIb族、Vb族およびIVa族、Va族、VIa族の単体元素またはその化合物を、その蒸発速度または供給速度を硼素の蒸発速度と共に制御して導入し、所要の化学組成をもった窒化物または硼化物の中間層を形成することを特徴としている。

本発明においては、硼素および窒素と化合物を形成するIVb族、IIb族、Vb族およびIVa族、Va族、VIa族の単体元素またはその化合物の添

上記の目的を達成するために、本発明の立方晶窒化硼素被覆体は、基材上に、上記基材の材質に応じて、IVb族、IIb族、Vb族およびIVa族、Va族、VIa族のうち一種以上の元素が混在し、その元素が外表面に向って減少する組成勾配をもった窒化物または硼化物層および(または)IVb族、IIb族、Vb族およびIVa族、Va族、VIa族のうち一種以上の元素の混在量の和が0.01原子%~10原子%で、しかも赤外線吸収スペクトルで $950\text{ cm}^{-1} \sim 1150\text{ cm}^{-1}$ に吸収ピークをもつ窒化物または硼化物層、あるいはIVb族、IIb族、Vb族およびIVa族、Va族、VIa族のうち一種以上の元素から成る窒化物または硼化物層と、IVb族、IIb族、Vb族およびIVa族、Va族、VIa族のうち一種以上の元素が混在し、その元素が外表面に向って減少する組成勾配をもった窒化物または硼化物層と、IVb族、IIb族、Vb族およびIVa族、Va族、VIa族のうち一種以上の元素の混在量の和が0.01原子%~10原子%で、しかも赤外線吸収スペクトルで $950\text{ cm}^{-1} \sim 1150\text{ cm}^{-1}$ に吸

加方法は、このような単体元素またはその化合物を蒸発法、スパッタ法等の物理的蒸着法によってかあるいはプラズマCVDやMOCVD等の化学気相成長法によって行われ得る。

〔作 用〕

立方晶窒化硼素膜の形成される条件下でも、界面層に膜強度の弱いグラファイト構造ができるが、本発明によれば、硼素および窒素と化合物を形成するIVb族、IIb族、Vb族およびIVa族、Va族、VIa族の元素を添加することにより、このようなグラファイト構造中に三次元的結合が導入され、それにより、膜強度が向上し、大気中の水分に対しても安定となる。また、添加した元素が存在しても、赤外線吸収スペクトルにおいて 1050 cm^{-1} 近くに吸収ピークをもった立方晶窒化硼素膜が形成される場合には、中間層の密着強度は大幅に改善され得る。

〔実施例〕

以下、添付図面の第1図~第3図を参照して本発明の実施例について説明する。

特開昭63-239103(4)

第1図には本発明に従って製作した立方晶窒化硼素被覆体の構造を示し、1は基材で、例えばケイ素、WC、 Al_2O_3 等から成り得、この基材1の上に、硼素および窒素と化合物を形成するIVb族、IIb族、Vb族およびIVa族、Va族、VIa族の元素を含んだ中間層2および立方晶窒化硼素膜層3が上記の特開昭60-185827号明細書または特開昭60-215186号明細書に記載された方法を用いてコーティングされている。表面の立方晶窒化硼素膜層3の密着性を改善できる中間層2の形成は、硼素の蒸発速度および中間層形成のための添加元素の蒸発速度をそれぞれ独立に本品式膜厚モニタにより測定し、その測定値が所定の設計値になるように蒸発源を制御して行なった。

中間層2の構成例を第2図に示し、添加元素としてSiを用いた場合であり、 Si_3N_4 を $0.3\mu m$ 、 $Si_3N_4 \rightarrow B_xSi_yN_z \rightarrow BN$ の組成勾配層を $0.5\mu m$ の厚さに構成され、第2図においてAは窒化物層または硼化物層であり、Bは組成勾配層であり、CはSi元素添加のc-BN層である。な

ところで膜の密着性を改善する上で、上記のケイ素以外にどのような元素またはその化合物を添加することができるかに関して実施した測定結果を表IIに示し、表IIは、種々の添加元素による立方晶窒化硼素膜の密着性を示し、この場合、中間層は、厚さ2000Åで一定とし、そして基材から立方晶窒化硼素膜層に向って添加元素の組成勾配をもちいた層として構成した。

表 II

中間層への 添加元素 C-BN 膜厚	Ib族	IIb族	IIIb族	IVb族		
	Cu	Zn	Al	C	Si	Ge
0.1 μm	×	×	○	○	○	○
0.3 μm	×	×	○	○	○	△

中間層への 添加元素 C-BN 膜厚	Vb族	IVa族	Va族	VIa族	VIa族
	P	Ti	Nb	Cr	Ni
0.1 μm	○	○	○	○	×
0.3 μm	△	○	△	△	×

○・良 △一部剝離 ×剝離

お第2図ではN元素は省略されている。

第3図には、特開昭60-185827号明細書または特開昭60-215186号明細書に記載された方法を用いて本発明に従って立方晶窒化硼素膜の形成されるパラメータ領域を示し、この図から判るようにパラメータ領域はRF電力や活性化ノズル電極があるしきい値以上で形成され得る。

表Iには、Si基板およびWC-Coチップ上にこのような中間層を介してc-BN膜を種々の厚さに形成した場合の大気中での密着性の測定結果を従来法によるものと比較して示す。

表 I

C-BN 膜厚 膜構成	0.5 μm	1 μm	3 μm
C-BN/中間層/Si	○	○	○
C-BN/中間層/ WC-Coチップ	○	○	○
従来法によるもの	×	×	×

○良 ×剝離

この結果から、IIb族、IVb族、Vb族およびIVa族、Va族、VIa族の元素は密着性の改善に効果があることが認められる。

さらに、中間層の構成の違いによって密着性がどのように変化するかの実験結果を表IIIに示す。

表 III

基 板	Si ウエハ				WC系チップ	
中間層構成	B	C	C/B	C/B/A	B	C/B
密着性	△	○	○	○	△	△

基 板	WC系 チップ	Al ₂ O ₃ 系チップ			
中間層構成	C/B/A	B	C/B	C/B/A	C
密着性	○	△	○	○	△

○良 △一部剝離

特開昭63-239103(5)

表Ⅱにおいて、中間層A、B、Cはそれぞれ厚さ2000Åとし、立方晶窒化硼素膜層は1μmとして比較し、添加元素としてはSi元素を使用した。また中間層Aは、IVb族、Ⅱb族、Vb族およびIVa族、Va族、Ⅵa族のうち一種以上の元素から成る窒化物または硼化物層であり、中間層Bは、IVb族、Ⅱb族、Vb族およびIVa族、Va族、Ⅵa族のうち一種以上の元素が混在し、その元素が外表面に向かって減少する組成勾配をもった窒化物または硼化物層から成り、中間層Cは、IVb族、Ⅱb族、Vb族およびIVa族、Va族、Ⅵa族のうち一種以上の元素の混在量の和が0.01原子%～10原子%で、しかも赤外線吸収スペクトルで 950 cm^{-1} ～ 1150 cm^{-1} に吸収ピークをもつ窒化物または硼化物層である。

この表Ⅱから認められるように、基材の種類により中間層の構成を適宜選択することによって良好な密着性が得られ得る。

〔発明の効果〕

以上説明してきたように、本発明においては、

硼素および窒素と化合物を形成するIVb族、Ⅱb族、Vb族およびIVa族、Va族、Ⅵa族の元素を添加して界面のグラファイト構造中に三次元的結合を導入するようにしているため、立方晶窒化硼素膜を厚くコーティングしても内部応力に十分たえることができ、密着性が大幅に改善され、その結果、耐熱性、耐摩耗性や高硬度の要求される部品や工具に実用上十分適用できる有用なものである。

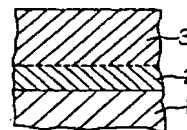
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明に従って構成された立方晶窒化硼素被覆体の構成を示す拡大部分図、第2図は本発明における中間層の構成例を示す図、第3図は本発明の方法を説明するグラフ、第4図は従来法によって形成された窒化硼素膜のX線回折例を示すグラフ、第5図は従来法によって形成された窒化硼素膜の赤外線吸収スペクトルを示すグラフ、第6図は立方晶窒化硼素膜の赤外線吸収スペクトルを示すグラフである。

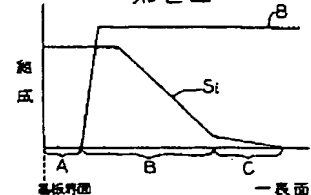
図 中

- 1：基材
- 2：中間層
- 3：立方晶窒化硼素膜層

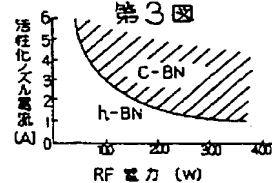
第1図



第2図



第3図



特開昭63-239103 (6)

